I. Beiträge zur Kenntnis von Oxydationsprodukten der Phenole.

II. Über Derivate der Acetylsalicylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LIBRARY BIBL.

vorgelegt von

Alfred Noether
aus Erlangen.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1909.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1910.

134

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

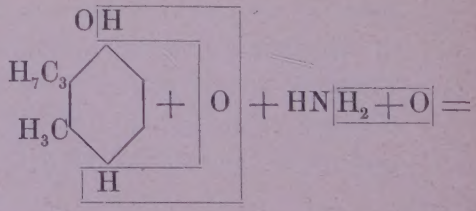
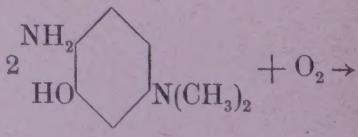
Referent: Herr Professor Dr. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. Luchs.

Meinen lieben Eltern.

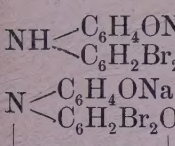
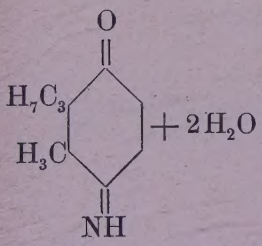
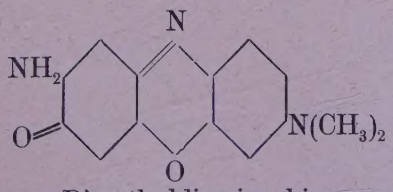
I. Beiträge zur Kenntnis von Oxydationsprodukten der Phenole.

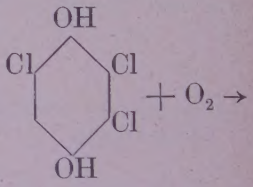
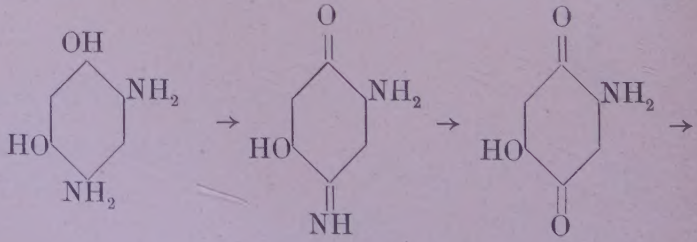
Theoretischer Teil.

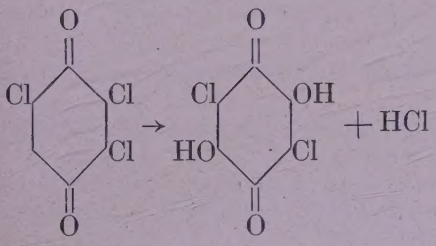
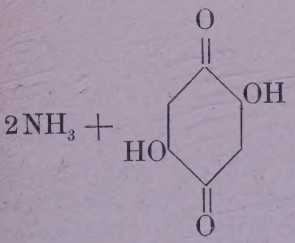
Durch seine Studien über die Farbstoffe des Lakmus und der Orseille kam Ferdinand Henrich dazu, die Selbstoxydation von Orcin und Phenolen mit ähnlichen Gruppen in alkalischer Lösung zu studieren. In Gemeinschaft mit Goebell hat er — nach einer Privatmitteilung — gefunden, daß Orcin sich in alkalischer Lösung allmählich oxydiert und dabei ein Oxydationsprodukt gibt, das zunächst als ein Oxychinon angesprochen werden muß. Es wurde mir daher die Aufgabe zu teil, zunächst die Literatur über die Selbstoxydation von Phenolen und Chinonen in alkalischer Lösung zusammenzustellen, und dann Versuche zu machen über die Selbstoxydation anderer Chinone und Phenole. Meine diesbezüglichen Resultate stelle ich hier tabellarisch zusammen.

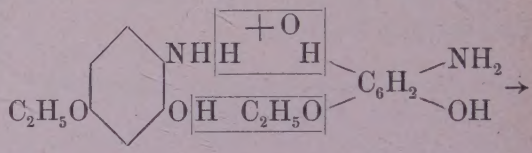
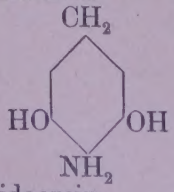
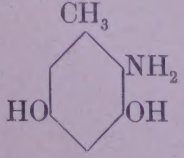
Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	Phenol	
2	p-Aminophenol	violett, gibt C_6H_5NO; mit Säuren blau
3	Phenol + p-Aminobrom-phenol	rot → gelb → blau; gibt Dibromchinon-phenolimid 1. $C_6H_2Br_2\begin{cases}NH_2\\ONa\end{cases} + C_6H_5ONa + O \rightarrow$ 2. $NH\begin{cases}C_6H_4ONa\\C_6H_2Br_2ONa\end{cases} + O \rightarrow$
4	2, 4, 6-Triaminophenol	oxydiert sich unter Bräunung
5	Kresole	
6	m-Amino-o-Kresol (^{5}Amino-^{1,2}Kresol)	grüngelb oder rotbraun; ätherischer Auszug hinterläßt rotbraune, pechartige Masse
7	o-Amino-p-Kresol (^{2}Amino-^{1,4}Kresol)	
8	Thymol: $C_6H_3\begin{cases}CH_3(1)\\C_3H_7(2)\\OH(3)\end{cases}$	
9	4-Aminobrenzkatechin-2-methyläther	violett oder braun
10	as-Dimethyloxy-p-Phenylendiamin	

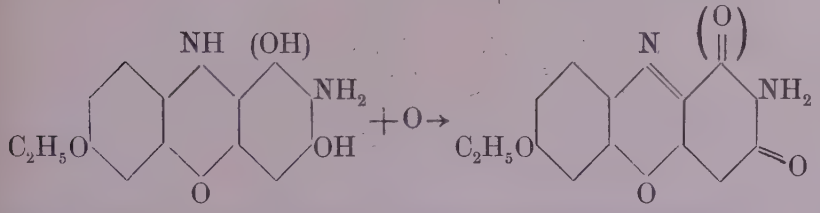
reihe.

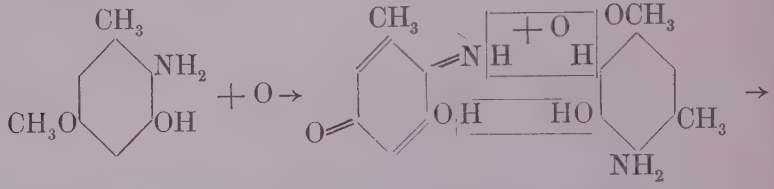
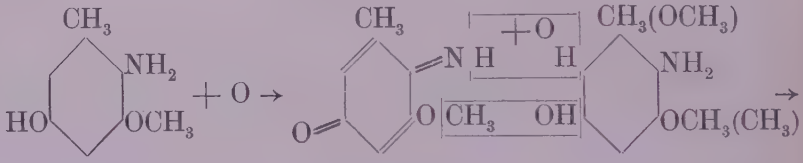
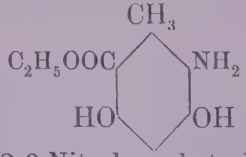
Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
$+ H_2O_2$: blau → grün → gelb → farblos; Bildung von Phenolchinonimid	Phipson, B. 6, 823; Wurster, B. 20, 2934.	1
	Lossen, A. 175, 296.	2
	Bandrowski, Mhft. 10, 127. Möhlau, B. 16, 2843.	3
		
	Lautemann, A. 125, 1.	4
blau, durch Säuren rot	Behal, Choay, Bull. d. Soc. Chim. [3], 11, 704.	5
wie mit $NaOH + O$	Neville, Winter, B. 15, 2979.	6
dunkelblaue Flocken, mit Alkohol Fluoreszenz	Knecht, A. 215, 91.	7
$+ H_2O_2$: beständiges Chinonimid	Wurster, B. 20, 2934.	8
		
	Rupe, B. 30, 2448.	9
 = as-Dimethyldiaminochinoxazon	Möhlau, B. 25, 1055.	10

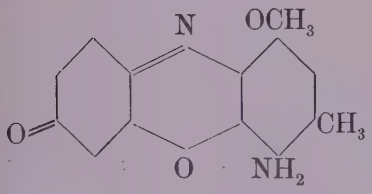
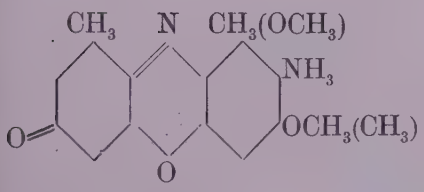
Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	Brenzkatechin	bräunt sich rasch an der Luft[2])
2	Hydrochinon	ebenso; cf. Chinon
3	Resorcin	
4	Guajacol	
5	4-Aminobrenzkatechin	dunkelviolett
6	3, 5-Diaminobrenzkatechin	Bräunung[1])
7	Nitrobrenzkatechin	purpurrot; mit $Ba(OH)_2$ rot → blauviolett
8	Aminohydrochinon	
9	2, 3-Diaminohydrochinon	oxydiert sich
10	Tetraacetylderivat	gelb; gibt Diacetyldiaminochinon
11	2, 5-Diaminohydrochinon	oxydiert sich sofort mit Soda
12	2, 3, 5-Trichlorhydrochinon	bräunt sich; gibt Chloranilsäure: 
13	2-Aminoresorcin	
14	4-Aminoresorcin	blau → grün → gelbbraun
15	5-Aminoresorcin	bräunt sich
16	2, 4-Diaminoresorcin	
17	4, 6-Diaminoresorcin	Lösung von Aminooxychinonimid zerfällt in s-Dioxychinon + NH_3[1]): 

Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
$+ H_2O_2$ blauer Farbstoff[1])	[1]) Wurster, B. 20, 2934. [2]) Beilstein II, 908.	1
grün → blau, durch Säuren fuchsinrot; gibt ein Lakmoid (wie Orcin)		2
beständiger Farbstoff	Malin, A. 138, 60; Wurster l. c.	3
	Wurster l. c.	4
	Benedikt, B. 11, 363.	5
gibt sofort Diiminobrenzkatechin; wird durch fixe Alkalien zersetzt[2])	[1]) Herzig, Mhft. 3, 828. [2]) Nietzki, Moll, B. 26, 2184.	6
	Weselsky, Benedikt, Mhft. 3, 386.	7
	Nichts zu finden.	8
	Nietzki, Preußer, B. 19, 2248.	9 10
	Kehrmann, B. 30, 2101.	11
	Graebe, A. 146, 25.	12
		
	Nichts zu finden.	13
	Weselsky, A. 164, 6.	14
	Hlasewitz, A. 119, 202.	15
violett → braun; gibt keine Kristalle Flitter, wie Cu_2O glänzend[2])	Typke, B. 16, 536.	16
	[1]) Nietzki, Schmidt, B 21, 2375; Kehrmann, B. 30, 2096. [2]) Typke, B. 16, 536.	17
		

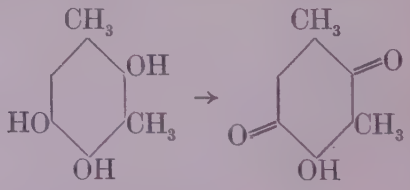
Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	Amidoresorcinmono-äthyläther	roter Körper (F. P. 280°), Phenoxazin-derivat 
2	m-Diaminobiphenol	
3	Tetraamidobiphenol	
4	Dioxytoluol 1 : 2 : 3	
5	Kresorcin 1 : 2 : 4	rosarot → bräunlich
6	Hydrotoluchinon 1 : 2 : 5	blaugrün → dunkelbraun
7	Orcin 1 : 3 : 5	a) braungelbe Lösung, mit Säuren Lösung [1]) b) mit $Na_2CO_3 + H_2O_2$: leicht Farbstoffbildung: Scharlach → Bordeauxrot [2])
8	1, 4-Dimethylphendiol (β-Orcin)	
9	α-Amidoorcin 	grünlich-dunkelbraungelb
10	β-Amidoorcin 	+ 2 Mol. NaOH: violett, NH_3-Abspaltung, mit Säuren hellrote Blättchen. + 3 Mol. NaOH: rot, NH_3-Abspaltung, 3 Farbstoffe, wie Orcin.

Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
	Henrich, Schierenberg, J. pr. Ch. [2], **70**, 325.	1
		
(alkoholisch) grüne Färbung, wahrscheinlich Diamidodiphenylchinon	Kunze, B. **21**, 3331.	2
(alkoholisch) stahlblaue Nadeln, Tetraamidodiphenylchinon?	Kunze, l. c.	3
grün; durch Essigsäure gelb	Limpach, B. **24**, 4136.	4
rötlich → bräunlich → grün → blau, durch Essigsäure rot ohne Fällung	Neville, Winter, B. **15**, 2976.	5
dunkelbraun, mit NaOH Lösung, Essigsäure fällt braun	Neville, Winter, l. c.	6
3 Farbstoffe; 1. Orcein, rote Kristalle: $4C_7H_8O_2 + 2NH_3 + 6O = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 7H_2O$ 2. gelbe Kristalle: $3\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3O = C_{21}H_{19}NO_5 + 4H_2O$ 3. Lakmusartig, unlöslich, amorph[1]) 1. in Alkohol, 2. in Alkohol u. Äther löslich.	[1]) Zulkowski, Peters, Mhft. **11**, 231. [2]) Wurster, B. **20**, 2934.	7
rasch hellrote Farbe	Stenhouse, Groves, A. **203**, 290.	8
	Henrich, B. **36**, 889.	9
	Henrich, Ztschr. f. Farben- und Textilindustrie, I, 595.	10

Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	Amidoorcinmonomethyl-äther	rot; durch verdünnte Säuren gefällt, Phenoxazinderiv (F. P. 256—260°).
		
2	Amidoorcinmonomethyl-äther	1. Nadeln, 2. rote sechseckige Tafeln (F. P. 258—260°)
		
3	2, 4-Diamidoorcin	violett → blau
4	2, 6-Diamidoorcin	gelbrot → rot
5	Orsellinsäure	+ Na_2CO_3 + H_2O_2: purpurrot
6	Amidoorsellinsäureester	absorbiert stark O; gelbrot → dunkler; gibt angesäuert orange Kristalle mit blauem Flächenschimmer; Lösung in Alkohol etc. fluoresziert ev. Abspaltung der COOH-Gruppe
		
7	1, 2, 3-Nitrobrenzkatechin	purpurrot → braun; mit $Ba(OH)_2$ roter Niederschlag → blauviolett
8	Chinon + Phenol	
9	2 Orcin + 2 Resorcin	
10	NH_2-Cl-p-Hydrotoluchinon	färbt sich dunkel
11	Benzochinon	braun → schwarz; mit Säuren schwarzer Niederschlag $C_{25}H_{18}O_{13}$ oder $C_6H_4O_3$-Tannomelansäure

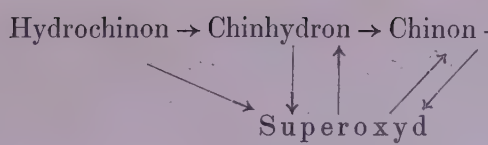
Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
	Henrich, Schierenberg, J. pr. Ch. [2], **70**, 365.	1
	Henrich, B. **41**, 4210.	2
violett → rotviolett → dunkelbraungelb	Henrich, B. **37**, 1411.	3
	Henrich, l. c.	4
	Wurster, B. **20**, 2934.	5
	Henrich, Dorschky, B. **37**, 1416.	6
	Weselsky, Benedikt, Mhfte. **3**, 386.	7
grün → blau → Phenolchinonimid + 2 NH_3 + 6 H_2O_2 = $C_{26}H_{20}N_2O_7$ + 13 H_2O; braun → rot → blauviolett → blau; mit Säuren rote Kristalle von Reso-orcein	Wurster, B. **20**, 2936.	8
	Zulkowski, Peters, Mhft. **11**, 231.	9
	Zincke, A. **328**, 317.	10
grün → braun	Woskressewsky, J. pr. Ch. [1], **34**, 251.	11

Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	Toluchinon	
2	6-Brom-Thymochinon $(CH_3)_2\overset{4}{C}H \cdot C_6H(\overset{1}{C}H_3)\overset{6}{B}r\overset{2,5}{O}_2$	Oxy- und Dioxythymochinon
3	Pyrogallol 1 : 2 : 3	1. $4C_6H_6O_3 + 9O \rightarrow C_{20}H_{16}O_9 + 4CO_2 + 4H_2O$; Purpurogallin 2. $4C_6H_6O_3 + 14O \rightarrow C_{20}H_{20}O_{16}$ (Superoxyd des Purpurogallins). Bei schwach alkalischer Lösung und Überschuß von O: CO-Bildung
4	Phloroglucin 1 : 3 : 5	Absorbiert O (schwächer als Pyrogallol)[1]; violett[2])
5	Oxyhydrochinon 1 : 2 : 4	färbt sich rasch braun
6	Methylpyrogallol	bräunt sich
7	2, 4, 5-Trioxytoluol (Oxytoluhydrochinon)	+ Soda: Salze des Oxytoluchinons
8	2, 4, 6-Trioxytoluol	Braunfärbung
9	Trioxyisoxylol	→ Oxyisoxylochinon: violettrot
10	1, 2, 3, 4-Phentetrol	violett → braunrot
11	Tetraoxytoluol	grün → blau
12	Hexaoxybenzol resp. $C_6(OK)_6$	mit Soda: Tetraoxychinon, + KOH: → Krokonsäure $K_2C_2O_5$



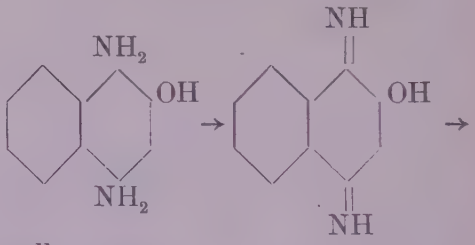
Bach (Cmpt. rd. **124**, 951) nimmt an, daß bei der Oxydation der Phenole: Phenol, Resorcin, Brenzkatechin, Pyrogallol, Tannin — denen Manchot (Habilitationsschrift Göttingen 1899; A. **314**, 177) noch Hydrochinon, Phloroglucin, p-Amidophenol etc. hinzufügt — Superoxyde gebildet werden; doch war ein experimenteller Nachweis in der Benzolreihe nicht möglich, da zu leicht Zersetzung eintritt. Manchot stellt sich den Reaktionsverlauf folgendermaßen vor:

Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
	Nichts zu finden.	1
	Carstanjen, J. pr. Ch. [2], **3**, 57.	2
	Berthelot, Cmpt. rend. **126**, 1066; 1459.	3
hellrot[2])	[1]) Weyl, Goth, B. **14**, 2673. [2]) Wurster, B. **20**, 2934.	4
	Barth, Schreder, Mhft. **4**, 176.	5
	Hofmann, B. **12**, 1371.	6
	Thiele, Winter, A. **311**, 350.	7
	Weidel, Mhft. **19**, 224.	8
	Fittig, Liepermann, A. **180**, 37.	9
	Ciamician, Silber, B. **22**, 119.	10
	Thiele, Winter, A. **311**, 352.	11
	Nietzki, Benkiser, B. **18**, 507.	12

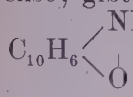
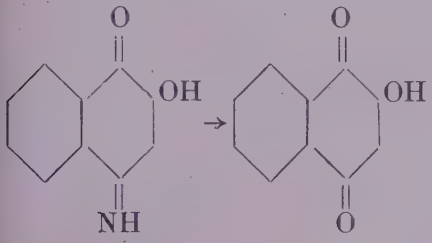


also gegenseitige Einwirkung; schließlich findet Sprengung des Benzolkernes statt: Nach Manchot absorbiert außer Chinon auch Purpurogallin Sauerstoff unter Superoxydbildung.

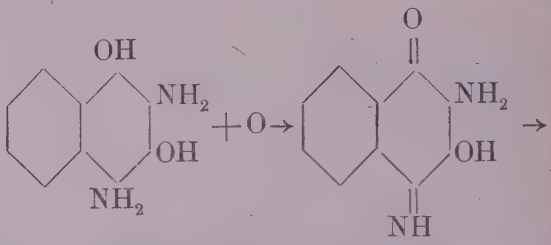
II. Naphtalin-

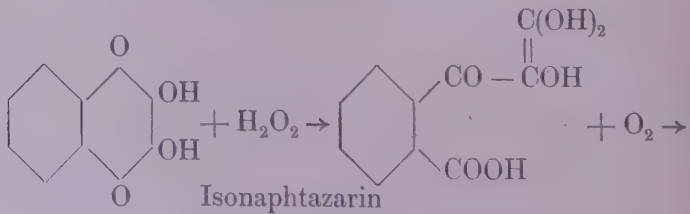
Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	α-Naphtol	
2	β-Naphtol	
3	2-Aminonaphtol (1)	rein grün → violette Häute[1])
4	4-Aminonapthol (1)	schmutziggrün → gelb
5	1-Aminonaphtol (2)	
6	1-Aminonaphtol (3)	färbt sich ziemlich schnell braun
7	1, 4-Diamidonaphtol (2)	
8	1, 2-Hydronaphtochinon	gelb → grün
9	1, 4-Hydronaphtochinon	1. Naphtochinon → Naphtooxychinon + H_2O_2; 2. harzige Produkte
10	1, 3-Naphtoresorcin	bläulichgrün → braun
11	1, 7-Dioxynaphtalin	schwärzt sich rasch an der Luft
12	3-Amino-1, 2-Hydronaphtochinon	gelb → braun, gibt stark gefärbte unlösliche Produkte[1])
13	4-Amino-1, 2-Hydronaphtochinon	ebenso
14	4-Amino-1, 3-Dioxynaphtalin	→ Oxynaphtochinon
15	2-Amino-1, 4-Dioxynaphtalin	
16	1-Amino-2, 7-Dioxynaphtalin	→ blau
17	3, 4-Diamido-1, 2-Dioxynaphtalin	mit Na_2CO_3 blauviolett; NaOH macht NH_3 frei

reihe.

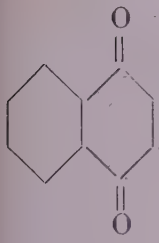
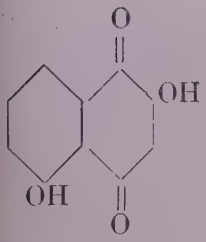
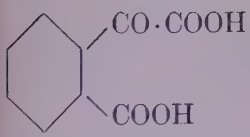
Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
	Nichts zu finden.	1
	Nichts zu finden.	2
ebenso; gibt Iminooxynaphtalin 	[1]) Liebermann, A. **183**, 249; [2]) A. **211**, 55.	3
gelb → dunkelbraun	Liebermann, A. **211**, 61.	4
	Liebermann, l. c.	5
	Friedländer, B. **28**, 1992.	6
	Graebe, Ludwig, A. **154**, 324.	7
	Liebermann, Jakobson, A. **211**, 58.	8
	Kowalski, B. **25**, 1659; Manchot A. **314**, 177.	9
	Friedländer, Rüdt, B. **29**, 1609.	10
	Clausius, B. **23**, 520; Emmert, A. **241**, 371.	11
gelb → grüne Häute → blau [2])	[1]) Zincke, Noack, A. **295**, 13; [2]) Korn, B. **17**, 907.	12
gelb; gibt Oximidonaphtol	Graebe, Ludwig, A. **154**, 320.	13
	Kehrmann, Mascioni, B. **28**, 351.	14
beim Schütteln Aminonaphtochinon	Kehrmann, B. **27**, 3343.	15
	Clausius, B. **23**, 521.	16
	Zincke, Noack, A. 295, 24.	17

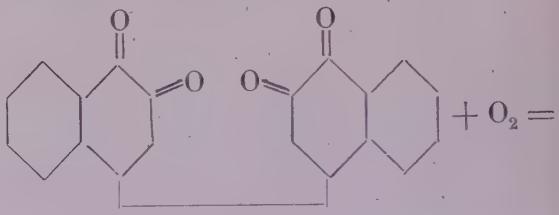
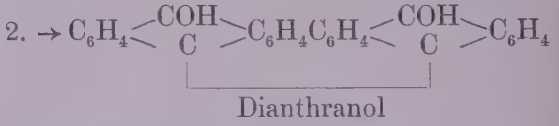
Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	2, 4-Diamido-1, 3-Naphtoresorcin	karmoisinrot → blau, entwickelt NH_3
2	1, 2, 3-Trioxynaphtalin	dunkelkirschrot, mit HCl bräunlich gelber Niederschlag
3	1, 2, 4-Trioxynaphtalin	→ 2-Oxynaphtochinon (rot)
4	1, 2, 5-Hydrojuglon	→ Juglon → Oxyjuglon mit O der Luft
5	Juglon	mit H_2O_2: ^{4}Oxyphtal^{2,3}säure
6	Trioxy-β-Naphtylamin	blau; gibt Amidooxynaphtochinon
7	Tetraoxynaphtalin	blau: gibt Isonaphtazarin; + H_2O_2: farblos
8	Tetraoxydinaphtylmethan	gelb → braungelb → braunrot

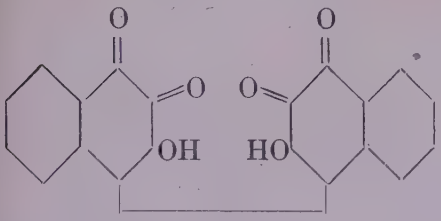
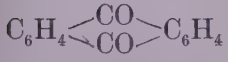
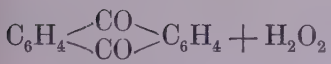




Isonaphtazarin

Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
	Kehrmann, Weichardt, J. pr. Ch. [2], **40**, 186.	1
 $+ NH_3 =$ Amidooxynaphtochinon		
	Zincke, Noack, A. **295**, 17; Zincke, Ossenbeck, A. **307**, 3.	2
	Graebe, Ludwig, A. **154**, 324.	3
	Mylius, B. **18**, 473.	4
	Bernthsen, Semper, B. **20**, 937.	5
	Kehrmann, Weichardt, J. pr. Ch. [2], **40**, 181.	6
	Zincke Ossenbeck, A. **307**, 1.	7
		
Phenylglyoxylcarbonsäure	Kahl, B. **31**, 147	8

Nr.	Phenole, Chinone	Mit NaOH(KOH) + O
1	β-Dinaphtyldichinon	grün → braunrot 
		Anthracen-, Phenanthren-
2	α-Anthrol	dunkelbrauner Körper
3	β-Anthrol	dunkelgrün
4	Anthranol	1. gibt $C_6H_4\langle^{COH}_{COH}\rangle C_6H_4 \rightarrow$  Dianthranol
5	Oxanthranol	$C_6H_4\langle^{CHOH}_{CO}\rangle C_6H_4 + O_2 =$ blutrot →
6	Aminomethylanthranol	gelbrot, fluoresziert; gibt rote Nadeln von Aminomethylanthrachinon
7	Dihydrophenanthrenchinon	grün → gelbrot; Phenanthrenchinon + H_2O_2
8	Hydrochrysochinon	grün → hellrot; gibt Chrysochinon + -Chinhydron (braun) + H_2O_2
9	Retenhydrochinon	→ Retenchinon
10	Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$	gelbgrün → rot; gibt Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$

Mit $NH_4OH + O$	Literatur	Nr.
	Korn, B. **17**, 3019.	1
und höhere Reihen.		
	Linke, J. pr. Ch. [2], **11**, 227.	2
	Linke, l. c.	3
	[1]) Liebermann, A. **212**, 8.	4
	[2]) Orrdoff, Bliss, Am. Ch. Journ. **18**, 454.	
 weiß	Manchot, A. **314**, 177.	5
	Römer, Link, B. **16**, 704.	6
	Manchot, A. 314, 189.	7
	Manchot, l. c.	8
	Manchot, l. c.	9
	Liebermann, A. **212**, 29.	10

Manchot (Habilitationsschrift Göttingen 1899; A. **314**, 177) hat bei der Oxydation von Oxanthranol gefunden, daß die nämliche Menge Sauerstoff, die zur Oxydation nötig ist, unter Bildung von H_2O_2 (resp. BaO_2 etc.) aktiviert wird; aus diesem regelmäßigen Verhältnis schließt er, daß das Oxanthranol kein Superoxyd bildet, da sonst durch gegenseitige Reaktion die Mengenverhältnisse verändert würden; eventuell hält er schnelle Superoxyd-Bildung und Zersetzung für möglich. Der Sauerstoff greift zuerst den Wasserstoff an: $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$; das Alkali wirkt katalytisch beschleunigend.

Nach Kehrmann (B. **31**, 179) wächst die Oxydationsfähigkeit der o-Hydrochinone mit der Molekülgröße und Anhäufung relativ positiver Substituenten (OH, NH_2), während Acetylierung abschwächend wirkt.

Resultat.

Wir sehen also aus der Literaturzusammenstellung, daß in der Benzol-Reihe der Sauerstoff zuerst die Benzol-Wasserstoffe, resp. die NH_2-Gruppen angreift, unter Bildung von Chinonen und Oxychinonen; außerdem findet noch öfters eine Verschmelzung zweier Benzol-Kerne zu einem Diphenyl (Phenoxazin-) Derivat statt. In der Naphtalin-Reihe und in den höheren Reihen dagegen kommt nur noch selten eine Verschmelzung vor, indem sich fast stets Derivate von

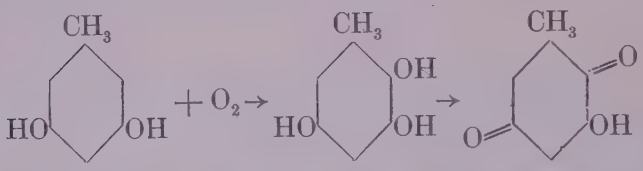
Naphtochinonen und Oxynaphtochinonen, resp. Anthrachinon etc. bilden.

Bei der Oxydation des Orcins konnte man also ein Oxytoluchinon oder ein Oxychinon des Ditolyls erwarten.

Ich begann deswegen zunächst das Toluchinon in alkalischer Lösung der Selbstoxydation an der Luft zu überlassen. Zunächst wurde in Übereinstimmung mit der Oxydation des Orcins mit ganz analogen Mengen Toluchinon gearbeitet. Das Chinon wurde in einer titrierten Menge Natronlauge gelöst, dann wurde eine Zeitlang stehen gelassen. Als hierauf angesäuert wurde, zeigte es sich, daß die Oxydation schon so weit gegangen war, daß nur geringe Mengen Oxydationsprodukt in nicht sehr erfreulichem Zustand erhalten wurden. Darum wurde die alkalische Lösung nur kurze Zeit dem Einfluß der Luft überlassen. Ich erhielt so aus 1,2 g Ausgangsprodukt nach Entfernen des unveränderten Toluchinons und Ansäuern 0,3—0,4 g eines Niederschlags, der kein Toluchinon mehr war. Der so erhaltene Körper war durch Krystallisation, Darstellung von Salzen u. s. w. nicht zu reinigen. Indessen konnte festgestellt werden, daß er nicht identisch ist mit dem Oxydationsprodukt des Orcins in alkalischer Lösung, das Henrich und Goebell fanden.

Es war möglich, daß die Natronlauge bei dem Toluchinon schon zu stark wirkte. Darum nahm ich ein gelinder wirkendes alkalisches Mittel und ließ Bariumhydroxyd einwirken. Aber auch hier konnte ein krystallisierbares Produkt nicht gefaßt werden, also auch keines, das identisch war mit dem Oxydationsprodukt des Orcins.

Nun muß man nach allen Analogien annehmen, daß die Oxydation des Orcins in alkalischer Lösung zunächst in p-Stellung



zu der einen Hydroxyl-Gruppe stattfindet. Es kann sich hierbei ein Oxytoluchinon bilden. Da sich nun noch eine Hydroxyl-Gruppe im Molekül befindet, so kann auch diese in alkalischer Lösung einen Angriffspunkt für den Sauerstoff der Luft bilden und dadurch kompliziert sich in diesem Falle der Oxydationsverlauf. Darum verwendete ich zur Oxydation in alkalischer Lösung jenes Phenol, das eine Hydroxyl-Gruppe weniger enthält als das Orcin, aber Hydroxyl und Methyl in m-Stellung besitzt, also das m-Kresol. Ich überließ diesen Körper in alkalischer Lösung dem Einfluß der Luft, um zu sehen, ob sich eine ähnliche Oxydation ergeben würde, wie beim Orcin. Es fand in der Tat auch eine Oxydation statt und es schied sich ein Produkt ab, das indessen zur weiteren Untersuchung nicht einlud, weil es nicht in krystallisierten Zustand übergeführt werden konnte. Im Anschluß daran untersuchte ich auch das Verhalten von o- und p-Kresol in alkalischer Lösung an der Luft, fand aber hier, daß eine Oxydation nicht in erheblichem Maße stattfand. Ich konnte vielmehr die Ausgangsmaterialien fast unverändert wieder aus den Lösungen isolieren.

Es war nun von Interesse, nach dem m-Kresol auch die Amido-m-Kresole zu untersuchen, was eben-

so wie beim Toluchinon mit molekularen Mengen durchgeführt wurde. Beim o-Amino-m-Kresol erhielt ich eine grüne Lösung und einen braunen Niederschlag, nach dem Umkristallisieren aus Benzol rote Kristalle vom F. P. 174°; also den nämlichen Körper, den Kehrmann[1]) bei der Oxydation des gleichen Kresols in neutraler Lösung gefunden hatte. Es war ein basischer Körper, der sich in Alkalien schwer, in Säuren leicht löste.

Anders verhielt sich das p-Amido-m-Kresol bei der Oxydation; die Lösung färbte sich unter Ammoniak-Entwicklung braun; das Oxydationsprodukt war in Alkalien leicht, in Säuren schwer löslich, es bildete auch mit Metallhydroxyden Salze. Es enthielt jedoch noch Stickstoff und war infolgedessen für meinen Zweck nicht weiter von Interesse.

Die beiden Amino-m-Kresole zeigten auch bei der Oxydation mit Kaliumdichromat ein verschiedenes Verhalten, indem sich p-Amino-m-Kresol, wie zu erwarten war, zu Toluchinon oxydierte, während aus o-Amino-m-Kresol kein Chinon gewonnen werden konnte.

Ähnlich wie Orcin verhält sich, wie ich fand, Resorcin, es ließ sich dabei Diresorcin nachweisen, aber möglicherweise ist noch ein anderer Körper darin vorhanden. Doch soll diese Untersuchung von anderer Seite weitergeführt werden.

In der Frage nach der Konstitution der Lakmusfarbstoffe war es nun von Bedeutung, einige Derivate des Orcins zu untersuchen. Bekanntlich bildet Orcin mit Ammoniak ein Monoammoniumsalz, das sich an der Luft leicht zu blauen Farbstoffen oxydiert. Es

---

[1]) B. B. 39, 134.

ist dabei auffallend, daß nur ein Ammoniak in das Molekül des Orcins eintritt; ein zweites Molekül Ammoniak war bisher nicht einzuführen. Darum untersuchte ich, ob der Monomethyläther des Orcins imstande ist, überhaupt ein Ammoniak-Salz zu bilden. Er gab es ohne Schwierigkeit, als ich in seine ätherische Lösung Ammoniak einleitete. Es schieden sich weiße Kristalle ab, welche sich beim Stehen an der Luft braunrot färbten.

Um nun gewisse Derivate, die zum Lakmus-Farbstoff führten, so herzustellen, daß nicht beide Hydroxyl-Gruppen des Orcins in Reaktion treten können, suchte ich die eine Hydroxyl-Gruppe durch ein Derivat in einen inaktiven Zustand überzuführen, aber so, daß sie nachher leicht wieder in Freiheit gesetzt werden konnte. Zu diesem Zweck schien mir das Monobenzoyl- oder Monoacetyl-Derivat am geeignetsten zu sein.

Zunächst jedoch hatte ich mich noch mit dem Dibenzoat zu befassen; diesen Körper hatte Luynes[1]) nach der Schotten-Baumannschen Reaktion erhalten und den F. P. zu 40° gefunden; Rasinski[2]) dagegen, der das Dibenzoat mittels Benzoesäure und Phosphoroxychlorid darstellte, gibt als F. P. 88° an[3]). Ich stellte mir daher auch das Orcin-Dibenzoat her, um den richtigen Schmelzpunkt zu finden, und fand ihn für

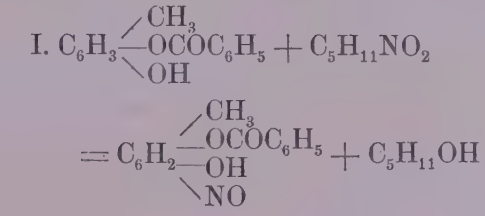
[1]) A. ch. [4] 6, 197.

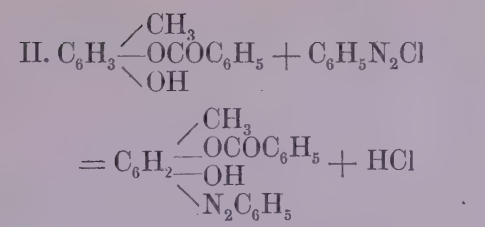
[2]) J. pr. Ch. [2], 26, 65.

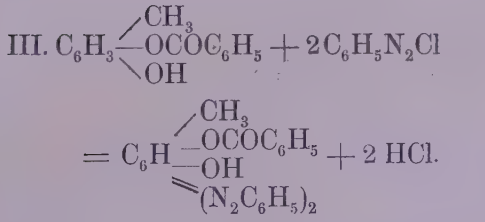
[3]) Vor kurzem haben Lipp und Scheller (B. 42, 1972) auch das Dibenzoat dargestellt in dem Glauben, es wäre noch nicht gefunden; der F. P. stimmt mit dem von Rasinski und so dürfte wohl der Körper von Lipp und Scheller identisch sein mit dem von Luynes und Rasinski erhaltenen Körper.

mein — nach Schotten-Baumann — erhaltenes Präparat 87°, also übereinstimmend mit Rasinski.

Nach derselben Methode stellte ich auch das Monobenzoat dar, da es sich durch teilweise Verseifung des Dibenzoats nicht gewinnen ließ (F. P. 102,5°). Um die Reaktionsfähigkeit dieses Körpers zu prüfen, versuchte ich durch Einwirkung von Amylnitrit eine Nitrosoverbindung und — durch Kuppeln mit Diazobenzolchlorid — einen Farbstoff zu erhalten, wobei ich zu folgenden Körpern zu gelangen hoffte:







Doch wurde in allen drei Fällen die Benzoat-Gruppe abgespalten und ich erhielt Nitrosoorzin, resp. ein Gemisch von Orcinazo- und -Bisazobenzol.

Um zu jenem Cl-Oxytoluchinon zu gelangen, von dem eingangs erwähnt wurde, daß Henrich und Goebell es erhalten haben, suchte ich das Monochlororcin durch Einwirken von Chlor auf Orcin darzustellen. Aber in den verschiedensten Lösungsmitteln entstanden auch bei vorsichtigster Einwirkung mehrfach chlorierte Chinone, die man als Ausgangsmaterial für jenen Körper nicht gebrauchen kann.

Dagegen war das Monobromorcin, das schon von Lamparter[1]) hergestellt war, in der Wärme leicht zu erhalten; auch das Nitrosobromorcin konnte durch Behandeln des Bromorcins mit Amylnitrit und Kali gewonnen. Leider konnte dies aber für die Darstellung von Monobromaminoorcin nichts nützen, da zu große Mengen Bromwasserstoff erforderlich wären.

---

[1]) Ann. **134**, 258.

Praktischer Teil.

Darstellung von Toluchinon aus o-Toluidin.

Nach der Vorschrift von Schniter[1]) wurden zweimal je 20 g o-Toluidin mit Kaliumdichromat zu Toluchinon oxydiert und aus Ligroin umkrystallisiert (bequemer ist die Oxydation mit leichter löslichem $Na_2Cr_2O_7$); F. P. 66°.

Verhalten von Toluchinon gegen Alkalien.

Toluchinon wird durch Alkalien unter Verschwinden des Chinon-Geruches grün bis braunrot gefärbt; durch $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ entsteht ein Niederschlag.

a) Oxydation von Toluchinon mit NaOH.

1,2 g Toluchinon wurden mit 0,5 g titriertem, in Wasser gelöstem Natriumhydroxyd zusammengebracht (ca. 8 Minuten lang, bei den späteren Oxydationen unter Eiskühlung 2—3 Stunden; bei noch längerem Stehen an der Luft tritt beim Ansäuern mit Salzsäure Verschmierung des Niederschlages ein); hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert, abgesaugt, getrocknet, (0,3—0,4 g); der Niederschlag gibt mit heißem Wasser keinen Chinongeruch.

---

[1]) B. 20, 2283.

Löslichkeit: In Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol leicht löslich, auch in Essigsäureanhydrid + Eisessig löslich, in Wasser, Äther schwer löslich, in Ligroin, Benzol fast unlöslich.

b) Oxydation von Toluchinon mit $Ba(OH)_2$.

Mit Bariumhydroxyd färbt sich die Toluchinon-Lösung unter Erwärmen grünlich-braun, worauf sich ein grünlicher Niederschlag ausscheidet.

13 g aus heißem Wasser umkrystallisiertes Bariumhydroxyd wurden in ausgekochtem Wasser gelöst, filtriert, und 2,5 g in wenig Wasser gelöstes Toluchinon dazu gegeben, worauf ein Niederschlag ausfiel (unter dem Mikroskop grüne, amorphe Flocken); die Lösung wurde noch kurze Zeit gekocht, dann auf dem Wasserbad ca. $1^1/_2$ Stunden erwärmt (dazwischen nochmals gekocht; öfters Prüfung auf alkalische Reaktion); hierauf wurde — nach dem Erkalten auf dem Wasserbad — abgesaugt, wobei eine schlammige, schwarze Masse zurückblieb, die im Exsikkator getrocknet wurde; aus dem nochmals filtrierten, angesäuerten und erwärmten Filtrat fiel in der Wärme und beim Verdünnen mit Wasser ein starker Niederschlag aus.

Eine zweite, ebenso oxydierte Portion wurde nach dem Erhitzen abgekühlt und in eine Saugflasche gebracht, worauf von CO_2 befreite Luft durchgeleitet wurde; nach zwei Tagen ließ sich Kohlensäure nachweisen.

Weitere Behandlung der Oxydationsprodukte.

Ein Teil des Niederschlags wurde mit Ammoniak auf dem Wasserbad behandelt und Metall-Salze zugefügt:

Mit Pb-Acetat, $CoSO_4$ rotbrauner Niederschlag,
Mit $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ „ „ ;
Mit $Bi(NO_3)_3$, $MgCl_2$, $BaCl_2$ kein Niederschlag.

1,2 g des Niederschlages wurden mit Wasser angerieben, in ein Kölbchen gegeben und schweflige Säure eingeleitet; nach 3—4 Tagen wurde die reduzierte Lösung ausgeäthert, wobei ein Teil ungelöst blieb, der nach dem 1. Ausäthern abgesaugt und auf Ton gestrichen wurde. Die ausgeätherte Lösung hinterließ — nach dem Verdampfen des Äthers — ein braunes Pulver, das leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, Benzol, Ligroin löslich war; es kristallisiert aus Benzol in Nadeln. Die wässerige Lösung wurde mit schwefliger Säure versetzt und im Exsikkator stehen gelassen.

Filtrat vom oxydierten Toluchinon.

Das Filtrat wurde ausgeäthert; der Rückstand war bei der 1. Portion schmierig, bei der 2. pulverförmig (0,3 g.).

Löslichkeit: in Alkohol sehr leicht, in Benzol (Rückstand), Ligroin ziemlich schwer löslich; aus Ligroin weiße Kristalle (Nadeln), besser aus Benzol, gelbbraune Kristallaggregate; nach dem Umkristallisieren aus Benzol war der F. P. 125°; der schmierige Rückstand wurde damit geimpft.

Der Rückstand vom Filtrat wurde in Wasser suspendiert und schweflige Säure eingeleitet; nach dem Ausäthern blieben hellbraune Kristalle zurück; sie waren leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, ziemlich leicht in Wasser, schwer löslich in Benzol, Ligroin; aus Wasser (neutrale Reaktion) und aus Ligroin farblose, glänzende Kristalle, aus Benzol

braune, aus Äther weiße Es wurde die vorhandene Substanz (reduzierte) aus Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure mehreremal umkristallisiert; F. P. 123°; Kristalle: farblos, glänzend.

Reaktionen: Mit konzentriertem $FeCl_3$ tritt rote Färbung und Chinon-Geruch beim Erwärmen ein; mit Sodd Rotfärbung, beim Ansäuern hellgelb.

Eine Probe wurde mit Benzol und einem Tropfen Alkohol behandelt; es trat vollständige Lösung ein; Kristalle farblos wie diejenigen aus Wasser. Also Hydrotoluchinon.

Toluchinon + Aminophenol.

Es wurden auch Toluchinon mit Aminophenol, und Toluchinon mit Orcin zusammen oxydiert, wobei jedoch im 1. Fall ein stickstofffreies Produkt, im 2. Fall das Oxydationsprodukt von Toluchinon erhalten wurden.

1,2 g (1 Mol) Toluchinon wurden mit 1,1 g (1 Mol) Aminophenol versetzt, filtriert, an der Luft stehen gelassen; nach dem Ansäuern und Absaugen des Niederschlags wurde kein Stickstoff gefunden.

Toluchinon + Orcin.

2,4 g Toluchinon wurden mit 2,8 g Orcin + H_2O und 0,8 g gepulvertem Natriumhydroxyd zusammengebracht und 4 Tage an der Luft stehen gelassen; die Lösung färbte sich dunkelblau bis schwarz[1]). Nach dem Ansäuern bildete sich ein schwarzbrauner, schlecht zu filtrierender Niederschlag, der nach dem Absaugen

[1]) Goebell hatte bei der Oxydation ein dunkelrotes Produkt erhalten.

in Wasser suspendiert wurde, worauf ich schweflige Säure einleitete; dann wurde abgesaugt und ausgeäthert.

Löslichkeit: leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester; ziemlich löslich in Wasser, Amylalkohol; schwer löslich in Benzol, Ligroin, Toluol; aus Wasser Kristalle wie aus dem Reduktionsprodukt ohne Orcin.

Das Filtrat vom Oxydationsprodukt wurde ausgeäthert und der Rückstand mit Wasser angerieben; er ließ sich nach 2 Tagen pulvern.

Oxydation von Phenolen.

Kresole.

1. 32,4 g m-Kresol (3 Mol) wurden zu 12 g (3 Mol) Natriumhydroxyd gegeben und mit 350 g Wasser verdünnt; nach 8 Wochen dunkelrote Färbung; nach dem Ansäuern und Ausäthern wurde eine Probe mit Wasser angerieben.

2. 20,5 g o-Kresol wurden mit 7,6 g NaOH und 220 ccm H_2O behandelt; Braun-Färbung; Kresol Geruch noch nach 6 Wochen; Kristalle vom F. P. 31°, also o-Kresol.

3. 21,6 g p-Kresol wurden mit 8 g NaOH und 230 g H_2O behandelt; gelbe Färbung, Kristalle vom F. P. 36°, also p-Kresol.

4. Bei Phenol zeigte sich nur eine minimale Veränderung.

Brenzkatechin.

7,3 g Brenzkatechin wurden zu 3,5 g Natriumhydroxyd und 80 ccm Wasser gegeben; zuerst sanken grünlich-blaue Schlieren unter, dann färbte sich die

ganze Lösung dunkelgrün, während sich eine schwarze, klebrige Masse ausschied; nach 6 Wochen wurden noch 2,3 g NaOH zugegeben, worauf Lösung mit schwarzer Farbe eintrat.

Oxydation der o- und p-Amino-m-Kresole.

Reduktion von o- und p-Nitro-m-Kresol[1]) und elektrolytische Entzinnung.

Die Reduktion des o-Derivates wurde durch allmähliches Eintragen von Zinn in die sauere Lösung und darauffolgende Zersetzung des Zinn-Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff bewerkstelligt. Dagegen wurde das Zinn-Doppelsalz des p-Derivates zur Vermeidung des Schwefelwasserstoff-Einleitens durch Elektrolyse zersetzt. Hiebei wurde folgendermaßen verfahren:

7 g $SnCl_2$ wurden in 18 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und hierzu nach und nach (zuerst unter Erwärmen über der Flamme) 1,5 g p-Nitro-m-Kresol gegeben: etwas absoluter Alkohol wurde noch zugesetzt, dann gekocht, noch 4 g $SnCl_2$ zugefügt, durch Asbest filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft; das auskristallisierte Zinn-Doppelsalz wurde abgesaugt und getrocknet, das Filtrat zur Entfernung überschüssiger Salzsäure ziemlich stark eingedampft und elektrolysiert.

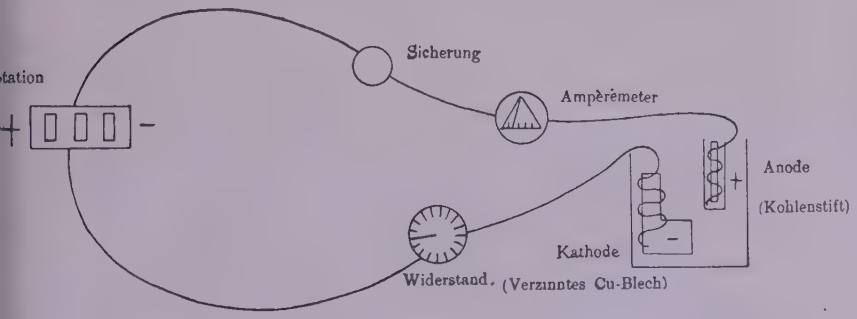
Kathode: verzinntes Kupfer-Blech.
Anode: Kohlenstift.
Spannung: 6 V.
Stromstärke: 0,2—0,3 Amp.
Dauer der Elektrolyse: 2—3 Tage[2]).

---

[1]) Staedel und Kolb, Ann. **259**, 217.

[2]) Für eine reduzierte Menge von 10 g p-Nitro-m-Kresol.

Um hiebei eine Einwirkung des Chlors auf das Amido-Kresol zu verhindern, wurde um den Kohlenstift eine Tonzelle angebracht, die mit verdünnter Salzsäure gefüllt war. Die Elektrolyse mußte, um eine nahezu vollständige Entzinnung zu erzielen, über 2 Tage durchgeführt werden. Der letzte Rest von Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt und



die Mutterlauge im H_2S-Strom eingedampft und im Vakuum destilliert; der getrocknete Rückstand, das Chlorhydrat des p-Amino-m-Kresols wurde nach dem Absaugen aus Salzsäure (1 : 1) unter Zusatz von wenig Zinnchlorür umkristallisiert; Kristalle keilförmig.

Oxydation von o-Amido-m-Kresol an der Luft.

a) Zunächst wurden 30 g Zinn-Doppelsalz, ohne das Zinn zu entfernen, in 90 ccm Wasser gelöst, mit konzentrierter Alkali-Lösung versetzt, bis zur Lösung des Zinns, und durch Kohlensäure das Alkali abgeschwächt; hierauf wurde zur Oxydation Luft durchgeleitet und die Lösung in einer Schale stehen gelassen; nach 6 Tagen wurde der oxydierte Niederschlag abgesaugt und auf Ton gestrichen; 12 g wurden hierauf unter Rückfluß mit Benzol 3 - 4 mal ausgekocht

und von der filtrierten Lösung das Benzol größtenteils abdestilliert. F. P. nach 3 maligem Umkristallisieren aus Benzol: 168°, leicht löslich in Alkohol, Benzol; durch verdünnte Säuren bildete sich unter Entwicklung von Stickstoff und HNO_2: Phenol.

b) 50 ccm von der eingedampften Lösung des (zinnfreien) o-Amino-m-Kresol-Chlorhydrats wurden in einer Schale mit 18 ccm Natronlauge (aus 100 g Natriumhydroxyd und 440 ccm Wasser dargestellt) unter Eiskühlung versetzt; das zuerst ausgeschiedene braune Amidokresol löste sich wieder und die Lösung färbte sich beim Stehenbleiben grün, unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages, der abgesaugt und mit Benzol am Rückflußkühler öfters ausgekocht und umkristallisiert wurde. Es bildeten sich rote, lanzettförmige Kristalle vom konstanten F. P. 174°; sie waren in Säuren leicht, in Alkalien erst beim Erhitzen größtenteils löslich; in Alkohol, Äther, Benzol waren sie leicht löslich; mit $FeCl_3$ trat keine Reaktion ein.

Oxydation von p-Amido-m-Kresol an der Luft.

Ebenso wie das o- wurde auch das p-Amido-m-Kresol oxydiert; es wurden 3,4 g Chlorhydrat in 30 ccm Wasser gelöst und 1,7 g Natriumhydroxyd — in 7 ccm Wasser gelöst — zugetropft; die Lösung färbte sich braun und ein schwacher Ammoniakgeruch entwickelte sich dabei; nach 10 Tagen wurde mit Salzsäure ausgefällt und mit Alkohol unter Rückfluß erhitzt.

Löslichkeit: In Alkohol, Essigäther, Eisessig (Rückstand), verdünnten Alkalien leicht, in Äther, Benzol, Ligroin schwer löslich, in verdünnten Säuren unlöslich. Die Substanz enthält Stickstoff.

Ein Teil der Substanz wurde mit Ammoniak und nachdem dies verdampft war, mit Metallsalzen versetzt; hierbei wurden folgende Salze erhalten:

Mit $Pb(OCOCH_3)_2$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $BaCl_2$ bräunlicher Niederschlag.

Mit $MgSO_4$ kein Niederschlag.

Analyse des Oxydationsproduktes von o-Amido-m-Kresol.

I. 0,1864 gaben 0,4438 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.
II. 0,1542 g gaben 0,3844 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.
I. 0,1691 g gaben 15,5 ccm N (742 mm, 24°).
II. 0,1618 g gaben 15,3 ccm N (742 mm, 24°).

Gefunden:

I. C	64,93%	II. 67,99%.
H	5,92%,	5,91%.
N	10,06%,	10,38%.

Oxydation von o-Amino-m-Kresol-Chlorhydrat mit $K_2Cr_2O_7$.

23 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden mit 300 ccm Wasser verdünnt, 4,8 g des Chlorhydrates zugefügt, und hiezu bei Zimmertemperatur 16,2 g Kaliumdichromat, in 300 ccm Wasser gelöst, gegeben; hierauf wurde möglichst schnell ausgeäthert (mit über $^1/_2$ l Äther), die rotgefärbte ätherische Lösung filtriert und der Äther vollständig abdestilliert; es blieben Kristalle zurück, die auf Ton gestrichen und mit Äther gewaschen wurden; es war jedoch kein Chinon-Geruch zu bemerken. Die Kristalle (und der bei einer früheren Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ zurückgebliebene schmierige Rückstand) wurden in Äther gelöst, und

der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers in Wasser gelöst resp. suspendiert und schweflige Säure eingeleitet; jedoch trat keine Entfärbung ein.

Oxydation von p-Amido-m-Kresol-Chlorhydrat mit $K_2Cr_2O_7$.

Es wurden 1.8 g Chlorhydrat ebenso wie das o-Derivat oxydiert; nach dem Ausäthern wurde — bei 110° im Trockenschrank entwässertes — Natriumsulfat zugegeben, später der Äther abdestilliert; der Rückstand wurde abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert; das Oxydationsprodukt war chlor- und stickstofffrei, gab mit Alkali rotbraune Färbung und schmolz bei 68°; es war also Toluchinon.

Oxydation von Resorcin an der Luft.

22 g Resorcin, in Wasser gelöst, wurden zu 8 g Natriumhydroxyd, in Wasser gelöst, gegeben (zusammen 220 ccm Wasser); es trat dunkelgrüne Färbung auf, die nach einigen Stunden in dunkelrot umschlug; nach dem Ansäuern entstand eine gelbe Lösung, die ausgeäthert wurde (rote Färbung); der ätherunlösliche Rückstand wurde mit schwefliger Säure reduziert (hellrot); nach dem Ausäthern des reduzierten Körpers blieb ein roter Niederschlag zurück. Eigenschaften: in Alkohol leicht löslich, gelbe keilförmige Kristalle; in Wasser, Äther wenig, in Benzol, Ligroin kaum löslich; in Äther zeigt der Körper grüngelbe Fluoreszenz, während er in Natronlauge (verdünnt und in Ammoniak leicht löslich ist mit gelbroter Farbe ohne Fluoreszenz.

Der ätherische Auszug des Oxydationsproduktes (Lösung im auffallenden Licht grün, im durchscheinen-

den rot) wurde nach dem Entfernen des Äthers einfarbig rot; er wurde mit Wasser angerieben, und abgesaugt; die Löslichkeit, Fluoreszenz, Farbe waren wie bei dem ätherunlöslichen, reduzierten Körper.

Orcin und Ammoniak.

1. 1,9 g Orcinmonomethyläther wurden in 8 g absolutem Äther gelöst und Ammoniak eingeleitet; am nächsten Tag fielen Kristalle aus, braunrot durch Oxydation; Ammoniak wurde darin nachgewiesen, jedoch reichte es zum Titrieren nicht aus.

2. In 2 g Orzin und 8 ccm Äther wurde Ammoniak eingeleitet, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, getrocknet und nach 2 Stunden titriert: (HCl = 0,5433%).

Ber. f. $C_7H_8O_2 \cdot NH_3$ = 12,09% NH_3.
f. $C_7H_8O_2 \cdot H_2O \cdot NH_3$ = 10,69% NH_3.
f. $C_7H_8O_2 \cdot 2H_2O \cdot NH_3$ = 9,60% NH_3.

Gef. I. f. 0,1962 g: 7,4 ccm HCl = 9,6% NH_3.
II. f. 0,1755 g: 6,9 ccm HCl = 10,0% NH_3.

Orcindiacetat[1]).

3,4 g Orcin wurden mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid 34 g = 32 ccm ca. 4—5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt; nach dem Abdestillieren des Anhydrids im Vakuum (Wasserbad) wurde der Rückstand im Exsikkator stehen gelassen. Eine Probe mit Wasser angerieben gab nach einiger Zeit Kristalle, die der Lösung eingeimpft wurden, worauf diese fest wurde. Löslichkeit: In Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Anilin in Kälte und Wärme leicht, in Ligroin, Petroläther, Amylalkohol in der Kälte schwer,

[1]) cf. Rasinski, J. pr. Ch. [2], 26, 61.

in der Wärme ziemlich leicht löslich, kristallisiert aus Ligroin oder Petroläther in Nadeln. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin wurden ganz weiße Nadeln erhalten, vom F. P. 36°.

0,1409 g Substanz gaben 0,3296 CO_2 und 0,0726 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_{12}O_4$:	Gefunden: 63,80%
C = 63,46%	5,76%
H = 5,81%.	

Orcinmonoacetat.

1,25 g trockenes Orcin wurden in Eisessig gelöst, mit 1 ccm = 1 g Essigsäureanhydrid in der Kälte versetzt und 1 Stunde am Rückflußkühler (Kühlrohr) erhitzt; nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum blieb ein Öl zurück, das durch Reiben mit dem Glasstab fest wurde; nach dem Umkristallisieren aus Benzol F. P. 68°.

Orcindibenzoat.

$$CH_3C_6H_3(OH)_2 + 2\,ClOC \cdot C_6H_5 + 2\,NaOH = CH_3 \cdot C_6H_5(OCOC_6H_2) + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

7,1 g Orcin + H_2O, 14,1 g Benzoylchlorid und 5 g Natriumhydroxyd (10%ige Lösung) wurden — nach der Schotten-Baumannschen Reaktion — in einer Standflasche 2 Stunden geschüttelt, bis sich eine braune Substanz ausschied; Löslichkeit: In Wasser unlöslich (leichter als H_2O), in Alkohol, Äther leicht, in Benzol schon in der Kälte ziemlich leicht, in Ligroin, Toluol erst in der Wärme leicht, in Petroläther auch in der Wärme schwer löslich. Es wurde aus Ligroin 4 mal umkristallisiert (kristallisiert auch aus Alkohol); Nadeln, F. P. 87°.

0,1234 g gaben 0,3436 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.

Ber. f. $C_{21}H_{16}O_4$:	Gefunden:
75,88% C	75,94% C
4,86% H	5,11% H.

Orcinmonobenzoat.

1. Versuch einer teilweisen Verseifung von Dibenzoat.

0,66 g Dibenzoat (1 Mol) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und 0,1 g (1 Mol) Natriumhydroxyd zugegeben; nach 1 Stunde wurde der Alkohol abdestilliert, später Wasser zugefügt, und die Lösung, die ein Öl enthielt, ausgeäthert; nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl, benzoësaurer Äthylester zurück, aber kein Orcinmonobenzoat.

2. Darstellung nach der Schotten-Baumannschen Reaktion.

7,1 g Orcin + H_2O (1 Mol) wurden mit 7,0 g Benzoylchlorid (1 Mol) und 2,5 g Natriumhydroxyd (1 Mol.; Lösung von 5%) zusammengebracht und 2 Stunden geschüttelt ($^1/_2$ Stunde genügt!) Es bildete sich ein hartes, körniges Produkt in Form einer Kugel, das zerkleinert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton gestrichen wurde.

Löslichkeit: In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform in Kälte und Wärme leicht, in Wasser, Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Petroläther in Kälte und Wärme schwer löslich. Kristalle aus Ligroin und aus Petroläther (viereckig) nach 4maligem Umkristallisieren aus Ligroin Nadeln; F. P. 102,5°.

I. 0,1493 g Substanz gaben 0,4036 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.

II. 0,1639 g Substanz gaben 0,0773 g H_2O.

III. 0,1807 g Substanz gaben 0,4882 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.

Ber. f. $C_{14}H_{12}O_3$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 73,65%	C 73,76	—	73,68%
H = 5,30%	H 5,45	5,28	5,47%
O = 21,04%.			

Derivate des Orcinmonobenzoats.

1. Orcinmonobenzoat wurde mit Natriumnitrit versetzt, ohne daß eine Reaktion erfolgte (Orcin wird unter Bildung von Dinitrosoorcin rot gefärbt).

2. 0,46 g (1 Mol) Monobenzoat wurden mit 0,24 g (1 Mol) Amylnitrit (Fraktion von 95°—105°) und 0,11 g (1 Mol) Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung versetzt und mit Eis gekühlt stehen gelassen; es fiel eine schwarze Substanz aus, die abgesaugt, mit Alkohol-Äther gewaschen und in Alkali gelöst wurde; nach dem Wiederansäuern wurde sie abgesaugt und mit Wasser gewaschen (schwarze, samtartige Kristalle), nach dem Umkristallisieren Nadeln; es wurde nachgewiesen, daß Nitrosoorcin entstanden war.

Orcinmonobenzonat + Diazobenzolchlorid.

1,1 g (1 Mol) Monobenzoat wurden in verdünnter Natronlauge (0,25 g Natriumhydroxyd und 50 ccm Wasser) gelöst und 0,5 g trockene Soda zugefügt; da das Benzoat sich nur schwer löste, mußte ca. 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt werden; dann wurde mit Eis gekühlt. 0,46 g (= 0,5 ccm = 1 Mol)

Anilin wurden in 5 ccm Wasser und 1 ccm konz. HCl (sp. G. = 1,195, entsprechend 0,46 g HCl = $2^1/_2$ Mol) gelöst, mit Eiswasser gekühlt und mit 0,35 g (1 Mol) festem Natriumnitrit diazotiert; hierauf wurde diese Lösung zur Benzoatlösung gegeben, worauf ein hellroter Niederschlag ausfiel, der abgesaugt wurde; Löslichkeit in der Kälte in Wasser ziemlich wenig, in Alkohol leichter. Es wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abgesaugt.

Löslichkeit: In Äther, Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Wasser in der Kälte und Wärme schwer löslich. Kristalle: Aus verdünntem Alkohol (2 : 1) Nadeln, z. Tl. fächerförmig; F. P. 220°.

Der Rückstand wurde aus Alkohol (ohne Wasserzusatz) umkristallisiert, F. P. 230°.

Orcin + Diazobenzolchlorid.

a) 0,7 g Orcin wurden in verdünnter Natronlauge (1 : 200) in der Kälte gelöst und mit Diazobenzolchlorid gekuppelt, wobei ebenfalls ein roter Niederschlag ausfiel, der angesäuert wurde. Löslichkeit, Kristallform, F. P. (220°) wie bei Derivat von Monobenzoat.

b) 4,3 g Orcin wurden in 5%iger Natronlauge (1,5 g Natriumhydroxyd auf 30 ccm Wasser) gelöst, 2,5 g Soda hinzugefügt und zu der mit Eis gekühlten Lösung Diazobenzolchlorid (aus 2,8 g Anilin etc.) gegeben, nach dem Ansäuern wurde aus Alkohol umkristallisiert. F. P. 223—227°.

0,1592 g Substanz gaben 19,20 ccm N (738 mm, 23°) = 13,36%.

Daher Mischung von Azo- und Bisazoverbindung.

Halogenverbindungen des Orcins.

Versuch, Monochlororcin darzustellen.

a) 7,0 g Orcin + 250 g H_2O wurden mit 1030 ccm titriertem Chlor-Wasser (100 ccm = 0,344 g Chlor) = $\frac{Cl_2}{20}$ in Portionen zu ca. 50 ccm versetzt, unter Eiskühlung; die Lösung färbte sich zuerst violett, dann gelb, später etwas dunkler, es fiel kein Niederschlag aus; nach $^1/_4$ Stunde wurde eingedampft, abgesaugt, auf Ton gestrichen, und aus Benzol umkristallisiert; es entstanden 1. farblose Tafeln = Orcin; 2. eine braune, kleinkristallinische Substanz, die bei 77° schmolz.

b) 7,1 g Orcin wurden in der Wärme mit Chlorwasser behandelt; es fielen Kristalle aus Benzol aus, nicht aus Ligroin und aus Chloroform. Es wurde aus Benzol umkristallisiert; F. P. z. Tl. 70°, z. Tl. 93° und 107°; nach wiederholtem Umkristallisieren 97°, halogenhaltiger Körper; doch konnte aus Mangel an Material die Untersuchung nicht weitergeführt werden.

Die Mutterlauge des Rohproduktes ergab nach dem Umkristallisieren aus Benzol: Orcin (F. P. 108°).

Trichlororcin.

Nach der Vorschrift von Luynes[1]) wurden 14,2 g Orcin in 140 g Eisessig gelöst und Chlor-Gas (aus $KMnO_4$ und Salzsäure) eingeleitet (Eiskühlung); die weißen Kristalle, die hierbei entstanden, wurden aus Ligroin umkristallisiert. F. P. der Nadeln 123°.

Trichlororcin + Amylnitrit.

0,76 g Trichlororcin wurden unter Eiskühlung in alkoholischer Lösung mit 0,39 g Amylnitrit behandelt

[1]) A. ch. [4], 6, 184.

und 0,25 g alkoholisches Kali zugegeben; rote Färbung, nur Spuren von Niederschlag.

Mono- und Tribromorcin.

Monobromorcin sollte nach der Vorschrift von Lamparter[1]) durch allmähliches Versetzen von Orcin (1 Mol) mit Bromwasser dargestellt werden. Da jedoch mangels einer näheren Angabe in der Kälte gearbeitet wurde, so entstand nur ein Gemisch von Tribromorcin und Orcin (F. P. 107°). Erst als das Bromwasser in der Wärme (bei 40—50°) zugesetzt wurde, konnte Monobromorcin erhalten werden; nach dem Umkristallisieren aus Benzol war der F. P. 135°.

Ebenso wurde, beim Arbeiten in Chloroform-Lösung, nur Tribromorcin erhalten, das in Alkohol, Äther leicht, in Benzol schwer löslich, in Wasser fast unlich ist. Es wurde aus Alkohol unter Wasser-Zusatz umkristallisiert, F. P. 106—107°.

Aus dem Filtrat wurde noch ein Rückstand gewonnen, der bei 128° schmolz (Würfel aus Benzol); doch konnte nicht nachgewiesen werden, ob es Pentabromorcin war.

Monobromorcin ist in Wasser leicht, in Ligroin, Petroläther, Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

Nitrosobromorcin.

1,2 g Monobromorcin wurden in Alkohol gelöst, ebenso 0,42 g Kali, und in Eis gekühlt; hierauf wurde das Kali zum Monobromorcin gegeben und 1,02 g Amylnitrit, ebenfalls in Eis gekühlt, hinzugefügt, und die Mischung 3 Stunden stehen gelassen. Dann wurde

---

[1]) Ann. **134**, 258.

abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, in Alkali gelöst und angesäuert. Es fielen orangegelbe Nadeln aus.

Löslichkeit: in Wasser ziemlich löslich, in Eisessig (auch in verdünnter Essigsäure), Alkohol leicht, in Benzol ziemlich schwer löslich (Nadeln rot gefärbt); die Hälfte wurde aus Wasser, die andere Hälfte aus Benzol umkristallisiert; dunkelrote Lösung und Kristalle, deren F. P. z. Tl. 132° unter Zersetzung war, z. Tl. viel höher.

Das Kali-Salz (in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich) wurde a) in der Kälte, b) in der Wärme angesäuert und das gebildete Nitrosobromorcin aus Benzol umkristallisiert.

Nitrosobromorcin wurde auch aus Petroläther umkristallisiert; es fielen gelbe Kristalle aus.

II. Über Derivate der Acetylsalicylsäure.

Theoretischer Teil.

Die Acetylsalicylsäure $C_6H_4<^{COOH(1)}_{OCOCH_3(2)}$ wurde zuerst von Gerhardt[1]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf salicylsaures Natrium, dann von v. Gilm[2]) aus Acetylchlorid und Salicylsäure dargestellt. Im Jahre 1868 wies dann Kraut[3]) nach, daß nach beiden Methoden dasselbe Produkt entsteht, indem das salicylsaure Natrium nach der isomeren Formel $C_6H_4<^{COOH}_{ONa}$ reagiert.

Obwohl die Säure somit schon lange bekannt war, war doch ihr Schmelzpunkt noch nicht mit genügender Sicherheit festgelegt, um als Anhaltspunkt für die Reinheit der Substanz gelten zu können. Erdmann[4]) glaubte nachgewiesen zu haben, daß die Säure zwar bei 118—118,5° erstarrt, aber erst bei 132° unter Zersetzung schmilzt; Wohlgemuth[5]) erhielt aus Essigsäureanhydrid und Salicylsäure ein Produkt, das bei 135° schmolz; Utz[6]) fand beim Ver-

[1]) Ann. **87**, 162. [2]) Ann. **112**, 180.

[3]) Ann. **150**, 9. [4]) Ber. **32**. 3572.

[5]) Therapeut. Monatshefte **13**, 276; Chem. Zentralbl. 1899, I, 1294.

[6]) Pharmaz. Zentralhalle **43**, 451; Zentralbl. 1902, II, 953.

gleich zweier Präparate den Schmelzpunkt bei dem einen zu 129—135,5°, bei dem anderen zu 129—130°, beeinflusst durch Kristallisation, Medium, Feuchtigkeit. Daher stellte ich mir, um hier Klarheit zu schaffen, ein reines Produkt aus Salicylsäure und Acetylchlorid her, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt 135° zeigte.

Zunächst wurde mir nun die Aufgabe zu teil, das Chlorid und das Natrium-Salz der Acetylsalicylsäure darzustellen und diese beiden Körper auf einander einwirken zu lassen. Denn es hätte sein können, daß man so das bisher noch nicht bekannte Anhydrid der Acetylsalicylsäure und damit auch dasjenige der Salicylsäure gewinnen könnte.

Über das Chlorid war noch nichts näheres bekannt, außer einer Angabe von Uhlfelder und Vanino[1]), daß Acetylsalicylsäureperoxyd durch Einwirkung von H_2O_2 auf eine Lösung von Acetylsalicylsäurechlorid in Aceton dargestellt wird[2]). Ich versuchte zunächst nach der Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OCOCH_3\end{matrix} + PCl_2Cl_3 = C_6H_4\begin{matrix}COCl\\OCOCH_3\end{matrix} + POCl_3 + HCl$$

das Chlorid zu erhalten, jedoch trat Verseifung ein, so daß nur Salicylsäure entstand:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OCOCH_3\end{matrix} + PCl_5 + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + CH_3COOH + PCl_5.$$

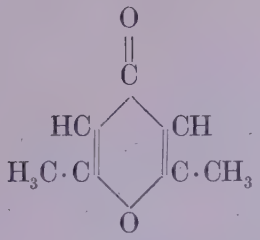
[1]) Pharm. Ztg. **47**, 847; Zentralbl. 1902, I, 1314.

[2]) Nachdem diese Arbeit bereits abgeschlossen war, wurde mir durch eine Veröffentlichung von Anschütz (Ann. **367**, 169) bekannt, daß er bereits 1899 mit Gildemeister das Acetylsalicylsäurechlorid aus Acetylsalicylsäure und PCl_5 unter Zusatz von über Na getrocknetem, bei 40—60° siedendem Petroläther dargestellt hatte.

Ich fügte nun bei der Chlorierung noch Acetylchlorid hinzu, erhielt aber wieder Acetylsalicylsäure (die jedoch halogenhaltig war); hiebei wurde auch gefunden, daß Acetylchlorid durch Phosphorpentachlorid beim Siedepunkt des ersteren nicht verändert wird, sondern daß PCl_5 aus Acetylchlorid auskristallisiert.

Erst als ich noch Phosphortrichlorid hinzufügte, erhielt ich das gewünschte Chlorid, das aber nicht durch Kristallisation zu reinigen war, da es auch beim Umkristallisieren aus Acetylchlorid zersetzt wird. Ich identifizierte es dadurch, daß ich es verseifte, wobei wieder Acetylsalicylsäure, aber keine Salicylsäure resultierte.

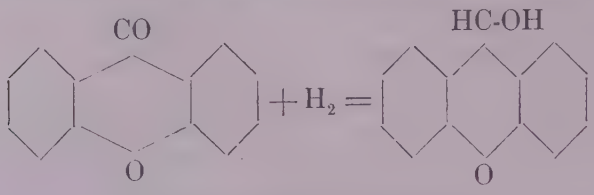
Das Natrium-Salz erhielt ich durch Einwirkung von Soda auf Acetylsalicylsäure als eine gut kristallisierende Verbindung; es war jedoch eine Reaktion mit dem Chlorid nicht durchzuführen. —



Collie und Tickle[1]) hatten 1899 gefunden, daß das Dimethylpyron in wässeriger Lösung Salze bildet; sie erklärten diese Tatsache durch die Annahme der Vierwertigkeit des Kern-Sauerstoffs, so daß eine Base

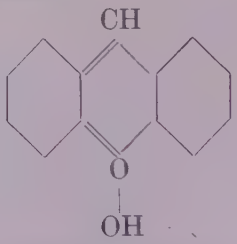
[1]) Journ. chem. Soz. 1899, 710; Proc. Chem. Soz. 15, 148; vgl. für das folgende auch: F. Henrich, „Neuere Theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie", S. 232 bis 235.

$H_3O \cdot OH$ (entsprechend NH_4OH etc.) anzunehmen ist. Ähnliche Verbindungen erhielten später Kehrmann[1]) und Werner[2]); dieser reduzierte Xanthon zu Xanthydrol:



(Pseudoxanthoniumbase)

welches ebenfalls Salze bildet, wobei es jedoch nach der isomeren Formel:



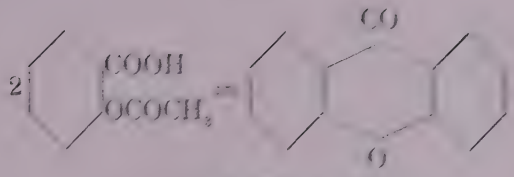
(Xanthoniumbase)

reagiert. Es gelang Werner auch, eine Anzahl Doppelsalze des Xanthydrols, z. B. diejenigen mit $FeCl_3$, $PtCl_4$, Kaliumperbromid etc. darzustellen.

Nun hatte F. Henrich bei der Destillation von Acetylsalicylsäure merkwürdige Destillationsprodukte beobachtet, die noch nicht näher untersucht waren. Da jedoch Perkin[3]) und Graebe[4]) bei der Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid Xanthon erhalten hatten, so war es wahrscheinlich, daß Acetylsalicylsäure das nämliche Produkt nach folgender Formel liefern würde:

---

[1]) Ber. **32**, 2601. [2]) Ber. **34**, 3300.
[3]) Ber. **16**, 339. [4]) Ann. **254**, 280.



$$+ 2\,CH_3COOH + CO_2$$

Das Xanthon mußte sich dann dadurch nachweisen lassen, daß bei der Reduktion Xanthydrol entstand und dieses dann als Base mit Säuren Salze bildete. Ich destillierte daher die Acetylsalicylsäure und konnte in der Tat Doppelsalze erhalten, die in allen Eigenschaften mit den Doppelsalzen von auf anderem Wege gewonnenem Xanthydrol übereinstimmten. Es entstand also bei der Destillation als Hauptprodukt Xanthon, außerdem Salicylsäure-Phenyl, Kohlensäure und Essigsäure, aber kein Essigsäureanhydrid, da nach obiger Gleichung sonst auch Wasser gebildet werden müßte.

Da das Xanthydrol so leicht Doppelsalze bildet, so wurde diese Eigenschaft benutzt, um ein weiteres Salz und zwar das Zink-Doppelsalz herzustellen, was sich am besten in einer ganz trockenen Kohlensäure-Atmosphäre erzielen ließ.

Praktischer Teil.

Darstellung von Acetylsalicylsäure.

a) Mit Essigsäureanhydrid.

7 g Salicylsäure wurden mit 70 g Essigsäureanhydrid (Fraktion von 133—138°) $1^1/_2$ Stunden am Luftkühler gekocht; hierauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser ausgefällt, da ohne Wasser nichts ausfiel. Der zum Teil kristallisierte Niederschlag wurde zuerst bei 30—40°, dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen; doch ließ er sich nicht umkristallisieren.

b) Mit Acetylchlorid.

6,3 g Salicylsäure wurden mit 5 g Acetylchlorid (Fraktion von 53—58°) im Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt ($1^1/_2$ Stunden), später wurden noch 5 g Acetylchlorid hinzugefügt und noch $1^3/_4$ Stunden erhitzt (davon $^3/_4$ Stunden ohne Kühler). Der Rückstand erstarrte sofort und wurde aus Benzol umkristallisiert (F. P. 135°).

I. 0,1372 g gaben 0,3018 g CO_2 und 0,0570 g H_2O
II. 0,1524 g „ 0,3337 g CO_2 „ 0,0621 g H_2O

Ber. für $C_9H_8O_4$	Gefunden	
	I	II
C = 59,98%	C = 59,99	59,72%
H = 4,48%	H = 4,65	4,56%.

Darstellung von Acetylsalicylsäurechlorid.

a) Versuch mit Phosphorpentachlorid.

1,8 g (1 Mol) Acetylsalicylsäure wurden in 54 ccm absolutem Äther (der Äther war zuerst mit Wasser alkoholfrei gemacht, dann mit $CaCl_2$ und Natron getrocknet worden) gelöst und 2,1 g (1 Mol) Phosphorpentachlorid zugegeben; zur Entfernung von Äther, Salzsäure und Phosphoroxychlorid wurde die Lösung stehen gelassen und der Rückstand aus trockenem (über Natrium destilliertem) Benzol mit wenig Ligroin umkristallisiert; jedoch wurde noch Salicylsäure erhalten (F. P. 155 °).

b) Versuch mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid.

1,8 g Acetylsalicylsäure wurde mit 2,1 g Phosphorpentachlorid versetzt, in Acetylchlorid gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt; das Acetylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand über Nacht im Exsikkator stehen gelassen, wobei er erstarrte; er wurde umkristallisiert:

1. aus Acetylchlorid (1 Vol.) und Ligroin (1 Vol.): Kristalle vom F. P. 135°, also Acetylsalicylsäure, aber halogenhaltig;
2. aus CH_3COCl und
3. aus $POCl_3$: rechteckige Kristalle;
4. aus PCl_3: Nadeln.

c) Darstellung mit Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid und Phosphortrichlorid.

1,8 g Acetylsalicylsäure wurden (wie oben) mit 2,2 g PCl_5 und Acetylchlorid behandelt; das Reaktionsprodukt wurde auf Ton gestrichen und mit dem gleichen

Verhalten von Phosphorpentachlorid gegen Acetylchlorid.

2,1 g PCl_5 wurden mit CH_3COCl gelöst und im Einschlußrohr erhitzt; es kristallisierte wieder PCl_5 aus. Nachweis: Reaktion mit Wasser, Schmelzen im Rohr.

Darstellung des acetylsalicylsauren Natriums.

1,5 g (1 Mol) Acetylsalicylsäure werden in konzentrierter wässriger Sodalösung (aus 1,5 g = $^1/_{10}$ Mol Na_2CO_3) eingetragen und die Säure durch Ansäuern mit Äther entfernt. Das acetylsalicylsaure Natrium wurde im Exsikkator im Vakuum verdampft.

Natriumsalz (aus mit verdünnter Sodalösung hergestellt und aus Essigäther umkristallisiert), F. [illegible] (Zers.), das wie keine Verseifung der Estergruppe ergeben.

Analysen.

1. 0,1360 g gaben 0,2387 g CO_2.
   0,1044 g „ 0,0202 g CO_2 u. 0,0503 g H_2O.
   0,2158 g „ 0,0786 g Na_2SO_4.

Ber. f. $C_9H_7O_4Na$, $^1/_2H_2O$	gefunden		
C = 51,26%	C = 51,05%	51,56%	—
H = 3,82%	H = —	3,77%	—
Na = 10,90%	Na = —	—	11,81%

[illegible]

2. Das Natronsalz wurde zuerst im Exsikkator getrocknet, dann im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Gewichtsverlust (a) = 0,0227 g (b) = 0,1355 g.

Gewicht der Substanz nach dem Exsikkator = 0,5679 g.

$$0{,}5679 : 252{,}15 = 0{,}1355 : x$$

$$x = 48{,}22 = 3\,H_2O.$$

Der Kristallwassergehalt ist daher nicht zu Null- bzw. Eins- anzusetzen.

Destillation von Acetylsalicylsäure.

Das Gase wurde zuerst durch Schütteln der Kolben unter Kochsalzgehalt dann zu 1 Prozent über die durch den Kochpunkt 118° als Endgase erkannt wurde. Im 2. und 3. Prozent wurde in fraktionierten aufgefangen, über Natron getrocknet, mit Kalkmilch (1:5) behandelt, umgerührt und nach einer halben Stunde abfiltriert; der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, es kristallisiert aus Wasser, Alkohol und Äther (nicht aus Benzol und Benzin); aus Alkohol Nadeln vom F. P. 175°.

Analyse:

0,1881 g Substanz gaben 0,3415 g CO_2 u. 0,0830 H_2O.
0,1362 g " " 0,2464 g CO_2 u. 0,0613 H_2O.
0,1813 g " " 0,0679 H_2O.

Ber. f. $C_{18}H_{24}O_2$	Gefunden:		
(Kaufen)	I	II	III.
C = 79,57%	C = 79,40%	79,74%	—
H = 6,11%	H = 4,94%	4,82%	4,19%

Behandlung des Filtrats.

In das Filtrat wurde Kohlensäure eingeleitet, die ausgeschiedene Verunreinigung des Phenol-Kalium gab sich

durch den Phenol-Geruch zu erkennen; zur Trennung von nicht zersetztem salicylsaurem Kalium wurde ausgeäthert, wobei im ätherlöslichen Anteil Phenol zurückblieb; der ätherunlösliche Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt; der hiebei entstandene weiße Niederschlag wurde ebenfalls ausgeäthert. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers gab in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, also Salicylsäure.

Reduktion von Xanthon.

Nach der Vorschrift von Meyer und Saul[1]) wurden 2 g Xanthon in 80 ccm Alkohol und 8 g Ätznatron gelöst und unter Eintragen von Zink-Staub mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt; dann wurde in Wasser einfiltriert, der getrocknete Niederschlag nochmals in Alkohol gelöst (nur kurze Zeit erhitzt) und wieder in Wasser gegossen, worauf das Xanthydrol kristallinisch ausfiel.

Pikrat des Xanthydrols.

Das Pikrat wurde durch Verdunsten der alkoholischen Lösung dargestellt; Kristalle: Nadeln und viereckig; es explodierte nicht.

Analyse: 0,1948 g Substanz gaben 16,4 ccm N (743 mm, 22,5° C).

0,2251 g Substanz gaben 18,4 ccm N (742 ccm, 23°).

Ber. f. $C_{19}H_{11}N_3O_8$:	Gefunden:
N = 10,29%	N = 9,38%, 9,20%.

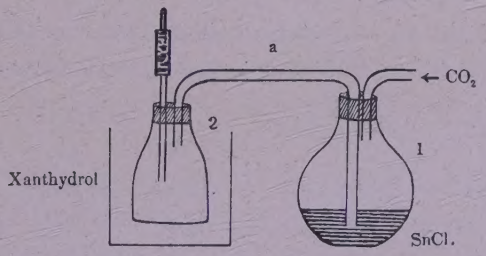
[1]) Ber. 26, 1276.

Salzsaures Salz.

Xanthydrol wurde in Salzsäure gelöst, nach dem Auskristallisieren abgesaugt, getrocknet, Färbung gelbrot; F. P. (unscharf) 147°.

Darstellung des Zinn-Doppelsalzes von Xanthydrol.

Eine Lösung von Zinntetrachlorid in konzentrierter Salzsäure färbt sich mit Xanthydrol gelb; indessen ließ sich so das Zinn-Doppelsalz in festem Zustand nicht isolieren. Um dieses Salz in fester Form herzustellen, wurden die Kolben 1 und 2 in der ange-



gebenen Weise verbunden. In dem Kolben 1, der mit Kohlensäure gefüllt war, befand sich unten $SnCl_4$ und Ligroin, in 2 die entsprechende Menge Xanthydrol in salzsäurehaltigem Ligroin gelöst. Zunächst tauchte das Rohr a mit seinem langen Schenkel nicht in die Zinnchlorid-Lösung ein. Es wurde sofort ein trockener Strom von Kohlensäure eingeleitet, damit wir von den Zersetzungsprodukten des Zinnchlorids nichts zu leiden hatten. Hierauf wurde das Rohr bis auf den Boden der Zinnchlorid-Lösung getaucht und dann durch den CO_2-Strom das $SnCl_4$ aus dem Kolben 1 in den Kolben 2 hinübergedrückt. Das $SnCl_4$-Doppelsalz fiel aus, wurde durch tüchtiges Schütteln verteilt,

mit Ligroin-Salzsäure-Mischung dekantiert, dann rasch abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Eigenschaften: Mit Wasser zersetzt sich das Salz leicht, in der Kälte färbt es sich dunkel, in der Hitze rötlich; in Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe. Beim Erhitzen in der freien Flamme leuchtet es auf. In Alkohol ist es leicht, in Ligroin schwer löslich, kristallisiert daraus in langen, rechteckigen Kristallen.

Analyse: I. 0,1680 g Substanz gaben 0,2023 g CO_2 und 0,0319 g H_2O.

II. 0,1404 g Substanz gaben 0,1659 g CO_2.

III. 0,1600 g Substanz gaben 0,0370 H_2O.

Ber. f. $C_{13}H_9OCl_5Sn$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C =	32,68 %	32,84,	32,22 %	—
H =	1,94 %	2,12	—	2,59 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. Universität Erlangen vom W.-S. 1907/08 bis W.-S. 1909/10 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. F. Henrich, auf dessen Anregung und unter dessen äußerst liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Noether, wurde am 28. März 1883 als Sohn des kgl. Universitäts-Professors Dr. Max Noether und seiner Ehefrau Ida geb. Kaufmann zu Erlangen geboren; ich bin israelitischer Religion und bayerischer Staatsangehörigkeit. Nachdem ich das humanistische Gymnasium zu Erlangen 1902 absolviert hatte, widmete ich mich dem Studium der Chemie, zunächst an der Universität Erlangen; dann besuchte ich W.-S. 1904/05 die Universität Freiburg i. B. und kehrte hierauf nach Erlangen zurück, wo ich die beiden Verbandsexamina bestand und die vorliegende Arbeit ausführte.